

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-158815

(P2001-158815A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42	F 4 F 0 7 4
18/50		18/50	A 4 J 0 3 4
			G
C 0 8 J 9/14	C F F	C 0 8 J 9/14	C F F
// (C 0 8 G 18/42		(C 0 8 G 18/42	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-343130

(22) 出願日 平成11年12月2日 (1999.12.2)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 林 修巳

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 菅野 任

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 渡邊 実

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 水酸基価及び平均官能基数が特定の範囲の芳香族エステルポリオールとオルソトリレンジアミンを50質量%以上含有する開始剤にプロピレンオキシド又はブチレンオキシドを付加して得られたポリエーテルポリオールからなる活性水素成分、発泡剤として炭素数5ないし6の炭化水素化合物からなるレジンプレミックスを有機ポリイソシアネートと反応・発泡させることにより硬質ポリウレタンフォームを得る。

【効果】 フロン代替発泡剤を用いて良好な寸法安定性、断熱性能を維持した上に、脱型性に優れた硬質ポリウレタンフォームを製造することができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) (a1)水酸基価405ないし500mg KOH/g、平均官能基数2.0ないし3.0の芳香族系エステルポリオールを20ないし50質量%含有し、(a2) オルソトリレンジアミンを50質量%以上含有する開始剤にプロピレンオキシド又はブチレンオキシドを付加することにより得られる水酸基価300ないし450mg KOH/g、平均官能基数3.0ないし4.0のポリエーテルポリオールを20ないし50質量%を含有する活性水素化合物成分(A)と、(B)炭素数5ないし6の炭化水素化合物の発泡剤(B)とを含有するレジンプレミックスと有機ポリイソシアネートとから製造されることを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項2】請求項1記載の発泡剤が、シクロペンタンを含有することを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項3】前記シクロペンタンを含有する発泡剤中のシクロペンタンの含有量が60質量%以上であることを特徴とする請求項2記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項4】(A) (a1)水酸基価405ないし500mg KOH/g、平均官能基数2.0ないし3.0の芳香族系エステルポリオールを20ないし50質量%含有し、(a2) オルソトリレンジアミンまたはその粗製物を50質量%以上含有する開始剤にプロピレンオキシド又はブチレンオキシドを付加することにより得られる水酸基価300ないし450mg KOH/g、平均官能基数3.0ないし4.0のポリエーテルポリオールを20ないし50質量%を含有する活性水素化合物成分(A)と、(B)炭素数5ないし6の炭化水素化合物の発泡剤(B)とを含有するレジンプレミックスと有機ポリイソシアネートとを反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】前記発泡剤(B)がシクロペンタンの含有量が60質量%以上含有することを特徴とする請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬質ポリウレタンフォームの製造方法及び得られた硬質ポリウレタンフォームに関する。

【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームは、その優れた断熱性能、成型性、自己接着性から、電気冷蔵庫、冷凍庫、冷凍倉庫、建材パネル等の断熱材として広く用いられている。近年、オゾン層の保護、地球温暖化の抑制の観点から、フロン代替発泡剤が種々用いられるようになってきている。そのなかでも炭素数5ないし6の炭化水素化合物(特にシクロペンタン(以下CPと略す))はガスの熱伝導率値が0.0104 kcal/mhr℃と低

く、オゾン破壊係数(ODP)=0かつ地球温暖化係数の僅少であり、発泡に適した沸点を有するので、電気冷蔵庫をはじめとする断熱性能が特に要求される分野の断熱材用の発泡剤として注目されている。The Society of the Plastics Industry, Inc. Polyurethane Division 1995 P. 292ないし295、特開平8-193115などにはエステルポリオールと、炭素数5ないし6の炭化水素化合物を発泡剤及びその他の添加剤を予め混合しレジンプレミックスとし、ポリイソシアネートと反応・発泡させることにより得られた硬質ポリウレタンフォームが断熱材に好適であることが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ポリオールは親水性であるのに対し発泡剤である炭素数5ないし6の炭化水素化合物は親油性であるため、相溶性に乏しくレジンプレミックスとして保存していると相分離が生じがちであり、長期間保存可能なレジンプレミックスが望まれていた。またコストダウンの観点から脱型性等作業性に優れた性能も併せ持つポリオールが望まれていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を達成する為に鋭意検討した結果、特定の組成の芳香族エステルポリオールと特定開始剤組成のポリエーテルポリオールからなる活性水素化合物成分(A)をレジンプレミックスに用いると、発泡剤として炭素数5ないし6の炭化水素化合物を用いた場合においても良好な寸法安定性、断熱性能を有した硬質ポリウレタンフォームを製造することが可能であることを見出した。また、その製造方法として生産性にも優れることを見出し、本発明を完成したものである。即ち以下の(1)ないし(3)の硬質ポリウレタンフォーム及び、(4)ないし(5)の硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供するものである。

(1) (A) (a1)水酸基価405ないし500mg KOH/g、平均官能基数2.0ないし3.0の芳香族系エステルポリオールを20ないし50質量%含有し、(a2) オルソトリレンジアミンを50質量%以上含有する開始剤にプロピレンオキシド又はブチレンオキシドを付加することにより得られる水酸基価300ないし450mg KOH/g、平均官能基数3.0ないし4.0のポリエーテルポリオールを20ないし50質量%を含有する活性水素化合物成分(A)と、(B)炭素数5ないし6の炭化水素化合物の発泡剤(B)とを含有するレジンプレミックスと有機ポリイソシアネートとから製造される硬質ポリウレタンフォーム。

(2) (1)記載の発泡剤が、シクロペンタンを含有する硬質ポリウレタンフォーム。

(3) 前記シクロペンタンを含有する発泡剤中のシク

ロベントンの含有量が60質量%以上である(2)記載の硬質ポリウレタンフォーム。

(4) (A) (a1) 水酸基価405ないし500mg KOH/g、平均官能基数2.0ないし3.0の芳香族系エステルポリオールを20ないし50質量%含有し、(a2) オルソトリレンジアミンまたはその粗製物を50質量%以上含有する開始剤にプロピレンオキシド又はブチレンオキシドを付加することにより得られる水酸基価300ないし450mg KOH/g、平均官能基数3.0ないし4.0のポリエーテルポリオールを20ないし50質量%を含有する活性水素化合物成分(A)と、(B) 炭素数5ないし6の炭化水素化合物の発泡剤(B)とを含有するレジンプレミックスと有機ポリイソシアネートとを反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

(5) 前記発泡剤(B)がシクロペンタンの含有量が60質量%以上含有する(4)記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【0005】

【発明の実施の形態】本願発明の硬質ポリウレタンフォームは有機ポリイソシアネートと、特定の芳香族エステルポリオール((a1))と特定開始剤を用いて製造されたポリエーテルポリオール((a2))を含有する活性水素化合物と、特定の発泡剤((B))必要に応じて触媒、整泡剤、その他添加剤からなるレジンプレミックスとを反応・発泡させることによって得られる。以下発明に用いる各成分から詳細に説明する。

【0006】【レジンプレミックス】本願発明のレジンプレミックスとは、特定の芳香族エステルポリオールと特定の開始剤から製造されるポリエーテルポリオールを含有する活性水素化合物成分と発泡剤、必要に応じて、触媒、整泡剤、その他添加剤からなるものである。

【0007】<(a1)芳香族エステルポリオール>本発明に用いる(a1)芳香族エステルポリオールとは水酸基価405ないし500mg KOH/g、平均官能基数2.0ないし3.0の芳香族系エステルポリオールである。芳香族エステルポリオールの平均官能基数はは通常、2.0ないし3.0であり、本範囲に芳香族エステルポリオールがあると原料調整等の作業性に優れ、更に得られた硬質ポリウレタンフォームの寸法安定性に優れている。より好ましくは2.2ないし2.8である。水酸基価は、通常405ないし500mg KOH/gである。本範囲に芳香族エステルポリオールがあると得られた硬質ポリウレタンフォームの脱型性に優れ、フォーム表面脆化防止や接着性に優れている。より好ましくは410ないし450mg KOH/gである。使用量としては、活性水素化合物中20質量%ないし50質量%が好適である。このことにより、原料のレジンプレミックスの粘度等を適度に保つことができるため作業性が向上し、更に得られたフォームのセルが微細化され、熱伝導率を低く

保つことができる。

【0008】(a1)芳香族ポリエステルポリオールの製造方法)該芳香族エステルポリオールは例えば以下の方法で製造できる。

(i) 芳香族カルボン酸の無水物と多価アルコール類又は脂肪族アミン類で半エステル化したものにアルキレンオキシドを重合させる。

(ii) 芳香族カルボン酸と多価アルコールとの縮合反応させる。芳香族カルボン酸無水物としては、無水フタル酸、ピロメリット酸無水物等の1分子中に2以上のカルボニル基を含有する芳香族カルボン酸の無水物が挙げられ、特に1分子中に2以上5以下のカルボニル基を含有する芳香族カルボン酸の無水物が好ましい。芳香族カルボン酸としては、フタル酸、ピロメリット酸等の1分子中に2以上のカルボニル基を含有する芳香族カルボン酸が挙げられ、特に1分子中に2以上5以下のカルボニル基を含有する芳香族カルボン酸が好ましい。多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。このなかでトリオール、ジオールが好ましい。脂肪族アミンとしてはジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。アルキレンオキシドとしては炭素数2ないし8のアルキレンオキシドが挙げられる。より具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられ、このなかでもプロピレンオキシド、ブチレンオキシドを用いることが好ましい。これら芳香族エステルポリオールを製造する原料はそれぞれ単独で用いても複数を併用してもよい。

【0009】<(a2)特定の開始剤により製造されたポリエーテルポリオール>本願発明のレジンプレミックスに含有される特定の開始剤により製造されたポリエーテルポリオール(a2)は、水酸基価300ないし450mg KOH/g、平均官能基数3.0ないし4.0であり、下記のポリエーテルポリオール製造用開始剤にプロピレンオキシド又はブチレンオキシドを付加することにより得られる。プロピレンオキシド、ブチレンオキシドはそれぞれ単独で使用しても併用してもよく、本願発明の効果を阻害しない範囲で他のアルキレンオキシドを併用してもよい。水酸基価は通常300ないし450mg KOH/gであり、330ないし430mg KOH/gが好ましい。ポリエーテルポリオールの水酸基価がこの範囲にあることで硬質ポリウレタンフォームの脱型性に優れ、フォーム表面の脆化防止、接着性に優れる。平均官能基数は通常3.0ないし4.0であり、3.2ないし3.8が好ましい。ポリエーテルポリオールの平均官能基数がこの範囲にあることで硬質ポリウレタンフォームが脱型性に優れ、フォーム表面の脆化防止、接着性に優れる。使用量は、レジンプレミックス中の活性水素化合物

中20ないし50質量%である。この範囲内にすることでレジンプレミックスの長期保存安定性に優れ、得られたフォームの流動性や接着性に優れる。

【0010】(開始剤)本発明の(a2)製造用に用いる開始剤はオルソトリレンジアミンを50質量%以上含有するものである。オルソトリレンジアミンは単独で使用してもよいが他の開始剤と併用してもよい。オルソトリレンジアミンは粗製物として入手可能な粗オルソトリレンジアミンを用いてもよい。併用するその他開始剤としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、およびエチレンジアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン等の脂肪族アミン類の単独または混合系が挙げられる。オルソトリレンジアミンまたはその粗製物を前記範囲にすることにより優れたフォーム物性、脱型性が得られ、レジンプレミックスをより長期に安定して保存することができる。

【0011】(その他の活性水素化合物)本発明のレジンプレミックスにおいては芳香族エステルポリオール((a1))とポリエーテルポリオール((a2))を含有する活性水素化合物以外にも本発明の効果を阻害しない範囲で、その他の活性水素化合物を併用することができる。その他の活性水素化合物としては多価アルコール、芳香族アミン、ポリエーテルポリオール等がポリウレタンフォームに於いて通常用いられるものが挙げられる。多価アルコールとしては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール、アルファメチルグルコシド、麦芽糖、ソルビトール、ショ糖等の多価アルコールが挙げられる。芳香族アミンとしては例えばメタトリレンジアミン、メタトリレンジアミンの粗製物、ジフェニルメタンジアミン、ジフェニルメタンジアミンの粗製物等が挙げられる。これらは単独でも複数を併用してもよい。ポリエーテルポリオールとしては、多価アルコール又は脂肪族アミンにアルキレンオキシドを付加重合させて得た水酸基価350ないし800mgKOH/gのポリエーテルポリオール等がある。脂肪族アミンとしては例えばエチレンジアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン等が挙げられ、これらを単独でも複数を併用してもよい。アルキレンオキシドとしては炭素数2ないし8のアルキレンオキシドが挙げられる。より具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられ、このなかでもプロピレンオキシド、ブチレンオキシドを用いることが好ましい。

【0012】<触媒>触媒としては、例えばトリメチルアミノエチルピペラジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモル

フォリン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のアミン系ウレタン化触媒等、硬質ポリウレタンフォームに用いられる触媒であればいずれでも使用することができる。その使用量はその用途に応じて適宜決定することができるが、通常レジンプレミックス中の活性水素を持つ化合物100重量部に対して、0.001ないし10.0重量部である。

【0013】<(B)発泡剤>本発明に用いる発泡剤としては、シクロペンタン、isoo-pentan、n-pentan、n-ヘキサン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン等が挙げられそれぞれ単独でも複数を併用してもよい。特にシクロペンタンを含有するものがこのましく、シクロペンタンとその他の発泡用化合物は任意の割合の混合物を用いることができる。特に発泡剤中、シクロペンタンを60質量%以上が好ましく、65質量%以上、100質量%以下であることが更に好ましく、68質量%以上98質量%以下が特に好ましい。(B)発泡剤はレジンプレミックス中の活性水素化合物(但し発泡助剤として水を用いる場合は除く)100重量部に対して1.0重量部以上25重量部以下であることが好ましい。また、助発泡剤として水を併用することが更に好ましく、レジンプレミックス中の活性水素化合物(但し水は除く)100重量部に対し0.5ないし3.0重量部が好適である。水の使用量が、0.5重量部以上であると流動性に優れ、寸法安定性が一層向上する。また、3.0重量部以下であることにより得られた硬質ポリウレタンフォーム表面の脆化を抑制、防止することができ、接着性さらに断熱性能を向上させるので好ましい。

【0014】[整泡剤]整泡剤としては、従来公知の有機珪素系の界面活性剤が用いられる。例えば、日本ユニカー社製のSZ-1627、SZ-1645、SZ-1675、SZ-1653、SZ-1629、L-5420、L-5440、TH. Goldschmidt AG社製のTegostab B-8461、B-8462、B-8466、B-8467等、信越化学工業社製のF-388、F-394等が適当である。これらの整泡剤の使用量は、活性水素を持つ化合物と有機ポリイソシアネートの総和100部に対して0.1ないし10部である。その他難燃剤等を必要に応じ添加することができる。

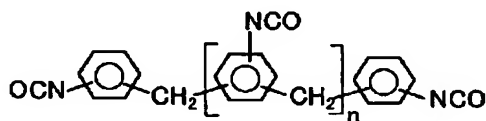
【0015】[有機ポリイソシアネート]本発明に使用される有機ポリイソシアネート原料としては硬質ポリウレタンフォームに用いられるものであればいずれでも用いることができる。例えば、トリレンジイソシアネート(以下TDIと称することがある)やポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等それぞれ単独又は混合物が挙げられる。またそれらの変性物等が用いられる。混合物を用いる場合その異性体比、組成比について特に限

定はない。

【0016】＜TDI等未変性有機ポリイソシアネート＞トリレンジイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート等の異性体が単独又は混合物で用いられる。またトリレンジイソシアネートは多官能性タールを含有する粗TDI（三井化学製TDI-TRC等）と呼ばれるものを用いてもよい。ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートとしては下記化学式（1）で表されるポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの混合物が好ましく用いられる。それら用いられる化合物の構造異性体には特に限定はなく必要に応じて選定することができる。

【0017】

【化1】



（式中nは0 または1以上の整数）

ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートはそれぞれ単独でもちいてもn数の異なるポリメチレンポリフェニルイソシアネートやそれぞれの構造異性体を併用してもよい。これら有機ポリイソシアネート化合物の混合物としては例えば（1）～（5）等が用いられている。

【0018】（1） 2,4-トリレンジイソシアネート/2,6-トリレンジイソシアネートが100/0～60/40重量比等の混合物が挙げられえ。より具体的には2,4-TDI/2,6-TDI=100/0, 80/20, 65/35等が挙げられる。

（2） 化学式中のn=0のポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート即ち、ジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDIと呼称することがある）の異性体混合物を用いる場合、2,2'-MDIは痕跡量であり、2,4'-体は10%未満であるものも用いることができる。

（3） MDIとしては、4, 4'-体を主成分とする純品の他に、3核体以上の多核体を含有するポリメリックMDI（三井化学（株）製コスモネートMシリーズ等）が好ましい。

（4） 又n数の異なる混合物の場合、ジフェニルメタンジイソシアネートが50質量%未満のものを用いることができる。これら混合物のより具体的な例としては三井化学社製コスモネートM-200等が挙げられる。

（5） トリレンジイソシアネートとポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの混合物の場合、トリレンジイソシアネート：ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの重量比が0:100～50:50のものが好ましい。

【0019】＜変性有機ポリイソシアネート＞有機ポリイソシアネートとしてはプレポリマー化してもちいてもよい。プレポリマー化とは有機ポリイソシアネートをポリオール類とをNCO基/OH基の比率で100/1～10/1とし、有機ポリイソシアネートを一定量予め反応して得

られるものでイソシアナート基を分子末端に有する。得られたオリゴマー等の重合体を、更に発泡させる際にポリオール、必要に応じてその他有機ポリイソシアネートを添加して硬質ポリウレタンフォームの製造に用いるものである。プレポリマー製造に用いられるポリオールとしては例えば多価アルコール、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等通常のポリウレタンフォームに持ちいられる化合物が挙げられる。

【0020】〔発泡条件〕有機ポリイソシアネートとレジンプレミックス中の活性水素の割合は、NCOと活性水素の比率即ち、NCO/OH（活性水素）＝0.7ないし1.5（当量比）が特に好適である。本発明を実施するには、レジンプレミックスと有機ポリイソシアネートとを一定の比率で混合し、空隙または型に注入する。この際、有機ポリイソシアネートとレジンプレミックスの活性水素との当量比（NCO：OH）が0.7：1から1.5：1となるように有機ポリイソシアネートとレジンプレミックスとの液比を調節する。

【0021】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例において、使用した原料は以下に記載した。

【0022】（原材料）

○ 芳香族エステルポリオール(a1-1)

無水フタル酸をグリセリンとプロピレングリコールの混合物を用いて半エステル化し、プロピレンオキシドを付加重合して得た、水酸基価430mg KOH/g、平均官能基数2.5、粘度4000CPS（25℃）のポリオール。

○ 芳香族エステルポリオールA

無水フタル酸をジエチレングリコールで脱水縮合して得られた水酸基価315mg KOH/g、平均官能基数2.0、粘度1000CPS（25℃）のポリオール。

○ 特定開始剤組成ポリエーテルポリオール(a2-1)

オルソトリレンジアミン/トリエタノールアミン（重量比70/30）にプロピレンオキシドを付加重合した平均官能基数3.7、水酸基価400mg KOH/g、粘度1600CPS（25℃）のポリエーテルポリオール。

○ 特定開始剤組成ポリエーテルポリオール(a2-2)

オルソトリレンジアミン/トリエタノールアミン（重量比70/30）にプロピレンオキシドを付加重合した平均官能基数3.7、水酸基価350mg KOH/g、粘度650CPS（25℃）のポリエーテルポリオール。

○ 特定開始剤組成ポリエーテルポリオール(a2-3)

オルソトリレンジアミンにブチレンオキシドを付加重合した平均官能基数4.0、水酸基価350mg KOH/g

g、粘度90000CPS (25℃) のポリエーテルポリオール。

○ ポリエーテルポリオールA

ショ糖/グリセリン (重量比60/40) にプロピレンオキシドを付加重合した平均官能基数4.4、水酸基価450mg KOH/g、粘度6000CPS (25℃) のポリエーテルポリオール。

○ ポリエーテルポリオールB

メタトリレンジアミン/トリエタノールアミン (重量比70/30) にプロピレンオキシドを付加重合した平均官能基数3.7、水酸基価400mg KOH/g、粘度10000CPS (25℃) のポリエーテルポリオール。

○ ポリエーテルポリオールC

メタトリレンジアミン/トリエタノールアミン (重量比70/30) にプロピレンオキシドを付加重合した平均官能基数3.7、水酸基価350mg KOH/g、粘度6000CPS (25℃) のポリエーテルポリオール。

○ 有機ポリイソシアネート

三井化学 (株) 製 コスモネートM-200
ポリメリックMDI NCO% 31.4%

○ 整泡剤

日本ユニカー (株) 製 SZ-1675

○ 触媒A

花王 (株) 製 カオーライザーNo. 3 (ペンタメチルジエチレントリアミン)

○ 触媒B

花王 (株) 製 カオーライザーNo. 1 (テトラメチルヘキサメチレンジアミン)

○ CP

日本ゼオン (株) 製 ゼオンゾルブ HP (CP; 純度98%)

【0023】 (測定方法)

○ 寸法安定性の評価

フリー発泡用ボックス (サイズ: 250×250×250mm) に発泡させ、23℃、湿度50%の恒温室で2

4時間放置した硬質ポリウレタンフォームのコア部を切り出し、寸法及び密度を測定した後、-30℃雰囲気下に24hr静置し、寸法変化率%にて数値化した。

○ 流動性の評価

予め43℃に調整したアルミ製縦型パネル (サイズ: 内寸400×365×厚み35mm) に、所定量の発泡液を注入し、8分後に脱型した後、フォーム長、フォーム重量を測定し、単位重量あたりの長さ (mm/g) により数値化した。

○ 熱伝導率測定

予め43℃に調整したアルミ製縦型パネル (サイズ: 内寸400×365×厚み35mm) に、所定量の発泡液を注入し、8分後に脱型した。得られたフォームを23℃、湿度65%の恒温室で24時間放置し、熱伝導率を下記の条件で測定した。

サンプルサイズ; 200×200×厚み25mm

測定器機; 英弘精機 (株) 製 Auto-λ HC-072 (中間温度25℃)

○ 脱型性の評価

予め45℃に調整したアルミ製水平モールド (サイズ330×330×厚み80mm) に所定量の発泡液を注入し5分後に脱型した。脱型直後にダイヤルゲージにて厚みを測定しフォームの膨れの状態を測定した。本来の厚み80mmに対して何ミリ膨れているかにより評価した。

【0024】 (実施例1) 表1 (実施例) に示す配合のレジンプレミックスを所定量配合し、発泡液温を有機ポリイソシアネート/レジンプレミックス=20 (℃) / 20 (℃) として有機ポリイソシアネートと高速混合し発泡を行った。結果を表1に示す。

【0025】 (実施例2~4) レジンプレミックスの配合比を表1の通りとした以外実施例1と同様にして発泡を実施した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

表1 実施例

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4
有機ポリイソシアート	125.2	127.0	121.8	121.8
芳香族エステルポリオール a1-1	50	40	40	40
特定開始剤組成物リエテルポリオール a2-1	50	40		
特定開始剤組成物リエテルポリオール a2-2			40	
特定開始剤組成物リエテルポリオール a2-3				40
ポリリエテルポリオール A		20	20	20
H ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0
整泡剤	2.0	2.0	2.0	2.0
触媒A	0.4	0.4	0.4	0.4
触媒B	1.4	1.9	2.3	2.5
CP	15.0	15.1	14.8	14.8
フォーム				
密度	28.3	28.3	28.5	28.4
寸法変化率(-30℃, 24hr, %)	-1.0	-1.2	-1.3	-1.1
パネフォーム				
流動性 (mm/g)	2.20	2.22	2.24	2.22
熱伝導率(kcal/mhr℃)	0.0170	0.0174	0.0173	0.0174
脱型性評価				
120%over pack時の膨らみ (mm)	3.2	3.1	3.4	3.3
ウェンプレミックス分離 (20℃, 14days)	無	無	無	無

【0027】(比較例1～6)レジンプレミックスの配合比を表2の通りとした以外実施例1と同様にして発泡を実施した。結果を表2に示す。

【0028】
【表2】

表2 比較例

	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4	比較例-5	比較例-6
有機溶剤リソシアート	127.8	131.7	110.1	125.2	127.0	121.8
芳香族エステルポリオール a1-1		50		50	40	40
芳香族エステルポリオール A			50			
特定開始剤組成ポリエーテルポリオール a2-1	50		50			
ポリエーテルポリオール A	50	50			20	20
ポリエーテルポリオール B				50	40	
ポリエーテルポリオール C						40
H ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
整泡剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
触媒A	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
触媒B	1.4	1.9	2.3	2.5	2.3	2.3
CP	15.2	15.4	14.0	15.0	15.1	14.8
フォームA						
密度	28.1	28.3	28.3	28.4	28.2	28.2
寸法変化率(-30℃, 24hr, %)	-1.1	-1.2	-2.1	-1.2	-1.6	-1.8
パネフォーム						
流動性 (mm/g)	2.17	2.19	2.24	2.21	2.24	2.24
熱伝導率(kcal/mhr℃)	0.0181	0.0171	0.0172	0.0171	0.0174	0.0173
脱型性評価						
120%over pack時の膨らみ (mm)	3.0	3.3	4.0	3.9	4.1	4.3
レジン/プレミックス分離 (20℃, 14days)	無	分離	無	分離	無	無

【0029】

【発明の効果】特殊なポリオールを用いることにより、20℃で14日以上分離しないレジンプレミックスが得られ、さらに産業上の要求を満たす断熱性能(0.0180 kcal

/mhr℃未満)、寸法安定性をもつ上で、特に脱型性に優れた硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。特に発泡剤として炭素数5ないし6の炭化水素化合物を含む場合に好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C 08 G 101:00)

C 08 L 75:04

識別記号

F I

C 08 G 101:00)

C 08 L 75:04

テコード (参考)

(72)発明者 佐々木 正弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 藤野 浩

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 中島 利和

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA78 AA80 AA83 AA84 BA35
BA39 CA21
4J034 BA07 BA08 CA03 CA04 CA05
CA15 CB03 CB07 CC03 CC08
CC12 CC52 CC61 CC67 DA01
DA03 DB03 DB08 DC02 DF15
DF16 DF21 DF22 DF32 DG02
DG03 DG04 DG05 DG14 DG22
EA07 HA07 HA08 HA09 HC12
HC52 HC61 HC63 HC64 HC65
HC67 HC71 JA42 KA01 KB02
KB05 KD11 KD12 NA01 NA08
QA02 QA03 QC01 QD03 RA10
RA14

<p> MIITSUI CHEM INC 1999.12.02 1999-343130(+1999JP-343130) (2001.06.12) C08G 18/42, 18/50, C08J 9/14 (C08G 18/42, 101:00) (C08L 75:04) Rigid polyurethane foam, used as heat insulating material, is obtained from resin premix containing active hydrogen compound with aromatic ester and polyether polyols, and foaming agent and organic polyisocyanate C2001-141764 </p>	<p> hydrogen compound contains 20-50 mass% of aromatic ester polyol of hydroxyl value 405-500 mgKOH/g and average functional group number of 2-3, and 20-50 mass% of polyether polyol of hydroxyl value 300-450 mgKOH/g and average functional group number 3-4. The polyether polyol is obtained by adding propylene oxide or butylene oxide to initiator containing 50 mass% or more of tolylenediamine. An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of rigid polyurethane foam which involves reacting resin premix, foaming agent and organic polyisocyanate. </p>
<p> NOVELTY A rigid polyurethane foam is manufactured from resin premix containing active hydrogen compound (AHC), and foaming agent of 5-6C hydrocarbon compound and organic polyisocyanate. AHC contains 20-50 mass% of aromatic ester polyol and 20-50 mass% of polyether polyol. The polyether polyol is obtained by adding propylene oxide or butylene oxide to initiator containing 50 mass% or more of tolylenediamine. DETAILED DESCRIPTION A rigid polyurethane foam is manufactured from resin premix containing active hydrogen compound, and foaming agent of 5-6C hydrocarbon compound and organic polyisocyanate. The active </p>	<p> USE As heat insulating material and building material panel. ADVANTAGE The rigid polyurethane foam is excellent in workability, thermal insulation ability, dimensional stability, foam surface embrittlement prevention, adhesive property and demolding property. </p>

JP 2001158815-A+

<p> EXAMPLE (In mass%) Aromatic ester polyol (50) of hydroxyl value 430 mgKOH/g, mean functional group number 2.5 and viscosity 40000 cps (25°C), polyether polyol of viscosity 16000 cps (25°C), hydroxyl value 400 mgKOH/g and mean functional group number 3.7, water (1), organic polyisocyanate (125.2), foam regulating agent (2), pentamethyl diethylene triamine catalyst (0.4) and tetramethyl hexamethylene diamine (1.4), were blended. The foam temperature of organic polyisocyanate/resin premix was set to 20°C/20°C, high-speed was performed with organic polyisocyanate and foaming was performed. The rigid polyurethane foam was obtained. The polyurethane foam had excellent demolding property, dimensional stability (dimensional change of -1% at -30°C for 24 hours), fluidity (2.2 mm/g) and heat conductivity (0.017 kcal/mhour°C). TECHNOLOGY FOCUS Organic Chemistry - Preferred Composition: The foaming agent contains 60 mass% or more of cyclopentane. (9pp3296DwgNo.0/0) </p>	<p>JP 2001158815-A</p>
--	------------------------